

Priority Applications (No Type Date): KR 200223394 A 20020429

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
KR 2002050194	A		1	C01B-011/02	
KR 364235	B			C01B-011/02	Previous Publ. patent KR 2002050194

Abstract (Basic): KR 2002050194 A

NOVELTY - An apparatus for producing chlorine dioxide on small scale and in controlled release pattern which creates the diffusion of chlorine dioxide gas produced from the reaction of chlorite by adsorption to silica gel or zeolite is provided to keep on small scale of chlorine dioxide safely and to supply with ease.

DETAILED DESCRIPTION - The apparatus comprises: a sand or silica gel layer; a reaction and manufacture layer of chlorine dioxide; a coarse sand layer; a silica gel or zeolite layer; release ports of ClO₂ gas at the upper part; many solution suction ports at the bottom. Filling matter is used in the reaction and manufacture layer of chlorine dioxide such as NaClO₂, Na₂CO₃, NaHSO₄, Ca(ClO)₂ or mixture thereof. The sand layer is mixed with NaHSO₄ or Ca(ClO)₂.

pp; 1 DwgNo 1/10

Title Terms: APPARATUS; METHOD; PRODUCE; CHLORINE; SCALE; CONTROL; RELEASE; PATTERN

Derwent Class: E36

International Patent Class (Main): C01B-011/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-C; E33-C; E33-D

?

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ C01B 11/02	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2002년12월11일 10-0364235 2002년11월27일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 (73) 특허권자 (72) 발명자 (74) 대리인	10-2002-0023394 2002년04월29일 (주)에스케이 아쿠아테크 경기도 시흥시 정왕동 1276-2 시화공단3다 203 양승희 서울특별시노원구중계동361-1롯데아파트109-301 김인오 경기도고양시일산구마두동734백마마을401-1202 강정만	(65) 공개번호 (43) 공개일자 특2002-0050194 2002년06월26일

심사관 : 허수준

(54) 이산화염소의 장기 보존 및 미량 서방형 발생 장치 및제조 방법

요약

본 발명은 강력한 산화력으로 인해 살균제, 수처리제 및 탈취제 등으로 폭넓게 사용되고 있는 이산화염소 발생장치에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 이산화염소가스 발생 장치내에 모래층 또는 실리카겔 층, 이산화염소 반응 제조층, 왕모래층 및 실리카겔 또는 제올라이트층이 하부로부터 순차적으로 충전됨으로써 반응 용액이 하부에서 상부로 원활하게 전개될 수 있도록 구성된 이산화염소 발생 장치 및 이산화염소의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면 미량의 이산화염소를 비교적 장시간 안전하게 보존하고 공급하는 것이 가능하다.

대표도

도1

색인어

이산화염소, 서방형 제조법

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 발명의 일 실시형태에 따른 이산화염소의 미량 서방형 발생 장치의 개략도.

도 2는 발명의 다른 실시형태에 따른 이산화염소의 미량 서방형 발생 장치의 개략도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

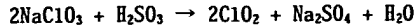
발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 강력한 산화력으로 인해 살균제, 수처리제 및 탈취제 등으로 폭넓게 사용되고 있는 이산화염소 발생장치에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 이산화염소가스 발생 장치내에 모래층 또는 실리카겔 층, 이산화염소 반응 제조층, 왕모래층 및 실리카겔 또는 제올라이트층이 하부로부터 순차적으로 충전됨으로써 반응 용액이 하부에서 상부로 원활하게 전개될 수 있도록 구성됨으로써 미량(mg단위)의 이산화염소를 비교적 장기간에 걸쳐 안전하게 공급하는 것이 가능한 이산화염소 발생장치 및 제조방법에 관한 것이다.

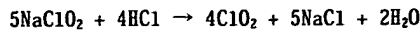
이산화염소는 염소의 산화물로서 녹색의 자극성이 있는 기체로 불안정하고 비교적 높은 농도(30mmHg 이상)에서는 폭발성을 나타내는 기체이다. 뿐만 아니라 물에 잘 용해되며, 이 용액은 온도에 따라 염소, 차아염소산, 염산, 염소산 등으로 분해되지만 취급을 조절하면 분해를 지연시킬 수 있으므로 여러가지 용도로 사용가능해진다. 그리고 이산화염소는 매우 강한 산화능과 살균능을 가지고 있어, 종이, 섬유 등의 표백, 우지, 어유의 정제 및 표백, 물의 소독, 전분, 소맥분 등의 표백과 탈취 및 육류, 어류, 야채, 청과물 등의 신선도 유지를 위하여 사용한다.

이산화염소의 제조 방법은 산성인 액체상에서 일일 수백톤을(이산화염소로서) 생산하는 경우 출발 물질

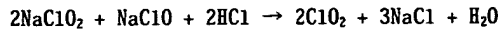
인 염소산염을 환원제(SO_2 , HCl , CH_3OH 등)를 이용하여 발생시킨다.



또한, 일일 수십kg(이산화염소로서)의 이산화염소 제조의 경우 일반 무기산(HCl , H_2SO_4)과 아염소산염을 산화시켜 이산화 염소를 제조한다.



또는 아염소산염과 염산 및 차아염소산염을 반응시켜 얻는다.



또 다른 이산화염소 발생 방법은 아염소산염을 염소로 산화시켜 이산화염소를 제조하는 방법 등이 알려져 있다.

그러나 이러한 방법들에 의해 생산된 이산화염소는 가스가 아닌 수용액이며 미량이 필요한 경우 응용될 수 없을 뿐만 아니라, 생산된 이산화염소 용액도 매우 불안정하고 비교적 큰 농도에서 폭발 위험성이 있어 사용에 어려운 단점이 많다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명자는 상기한 바와 같은 종래 기술의 단점을 보완하고자 예의 연구한 결과, 아염소산염이 안전하고 서서히 반응하여 이산화염소가 가스로 발생되고, 이 가스는 실리카겔이나 제올라이트에 흡착되어 이산화염소 가스가 서서히 공기 중으로 확산될 수 있게 장치를 구성함으로써 소량의 이산화염소가 장기간에 걸쳐서 안전하게 보존되고 필요에 따라 발생될 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기한 바와 같은 종래의 문제점들이 개선되고, 소량의 이산화염소가 장기간에 걸쳐서 보존되고 필요에 따라 발생되는 장치 및 이 장치를 이용한 이산화염소의 제조 방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

일면에 있어서, 본 발명은 튜브 내에 모래층 또는 실리카겔층, 이산화염소 제조반응층, 왕모래층 및 실리카겔 또는 제올라이트층이 아래에서부터 위로 순차적으로 충전되고, 상부에는 ClO_2 가스 방출구가 구비되고, 장치의 바닥에는 다수의 용액흡수구를 가지는 것을 특징으로 하는 이산화염소의 미량 서방형 발생 장치를 제공한다.

본 발명의 일 실시형태(제1 실시형태)에 따른 이산화염소 발생 장치는 도 1에 나타난 바와 같이 직경이 1~5cm이고 길이가 15~30cm인 유리 튜브를 사용하고, 상부면은 ClO_2 가스 방출구를 구비하고, 그의 바닥부분에는 물이나 희석된 유기산, 무기산 또는 차아염소산염 용액이 상부로 잘 전개될 수 있는 구조이면 특별히 한정할 필요는 어떠한 구조로 구성되어도 좋다. 예를 들면 용기의 저면부에 예를 들면 약 2mm 직경의 용액흡수 구멍 2~10개를 만들고, 여과지나 펄프 분말을 깔아 혼합된 모래층이 상기 용액흡수구를 통해 새어나가지 않도록 하는 것이 바람직하다.

최하층에는 2~5cm 높이의 모래 또는 실리카겔을 충전한다. 모래를 사용할 경우에는 이를 화합물과 혼합하여 충전하는 것도 가능하다. 모래층은 반응 용액이 하부에서 상부로 원활하게 전개될 수 있도록 다양한 입도의 화학처리된 모래 또는 실리카겔을 잘 혼합하여 반응 용액이 상부로 원활하게 전개될 수 있도록 충전하는 것이 바람직하다. 모래층에 혼합되는 화합물의 예로서는 NaHSO_4 분말, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 등을 사용할 수 있다.

이 모래층 상부에 산이나 차아염소산염과 서서히 반응할 수 있도록 상부에 이산화염소 제조반응층을 설치하고, 충전제로서는 이산화염소 가스와 탄산가스가 원활하게 발생할 수 있도록 아염소염(예, NaClO_2), 탄산염(예, Na_2CO_3 , NaHCO_3), 차아염소산염(예, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$), NaHSO_4 , 트리클로로이소시뉴릭산, 소듐 디클로로이소시뉴릭산염 또는 이들의 혼합물을 화학반응에 필요한 당량씩 혼합한 분말을 충전한다.

그의 상부에 왕모래층 및 실리카겔 또는 제올라이트층을 충전시키며, 왕모래층은 ClO_2 발생층에서 나온 이 생성될 경우를 피하기 위한것으로 다양한 입도의 모래를 사용하는 것이 가능하고, 필요에 따라 실시예에 예시한 바와 같은 화합물로 화학적 처리하여 배치할 수 있다. 왕모래가 특히 바람직하다.

이와 같이 구성된 장치(유리튜브)를 물, 희석된 유기산, 무기산 또는 차아염소산염 용액이 담겨진 용기(반응용액조)에 담가두면 반응액이 서서히 상부층으로 전개되면서 반응하고 이때 이산화염소 가스와 탄산가스가 발생된다. 발생된 가스들은 그 상부에 위치한 실리카겔 또는 제올라이트층에 쉽게 흡착되어 안정화된다. 이때 흡착된 이산화염소는 확산현상에 의해 서서히 공기 중으로 미량씩 확산된다. 이산화염소 가스는 상압, 상온에서 매우 안정하며 장기간 보관이 가능하므로 소독, 탈취 등의 작용이 있어서 필요한 경우에 따라 유효 적절하게 사용될 수 있다.

본 발명의 다른 바람직한 실시형태(제2 실시형태)에 있어서, 이산화염소 발생장치는 도 2에 나타난 바와 같이 튜브 내에 모래층, 이산화염소 제조반응층, 모래층 및 실리카겔 또는 제올라이트층이 아래에서부터 위로 순차적으로 충전되고, 상부에는 ClO_2 가스 방출구가 구비되고, 장치의 바닥이 밀폐되고, 대신에 용기의 중앙에 적은 직경의 튜브를 삽입하고, 그 튜브의 하단을 약 2mm 직경의 용액흡수 구멍 2~10개를 만들고, 여과지나 펄프 분말을 깔아 혼합된 모래층이 상기 용액흡수구를 통해 새어나가지 않도록 하도록 구성하여도 좋다. 이 경우에는 반응용액조가 필요가 없으며, 내부의 용액관이 반응조의 역할을 수행하고 그 하부에서부터 모래층을 통해 반응액이 상부로 전개되면서 이산화염소 가스를 제조하는 방

식이다. 튜브에 충전되는 물질들은 상기 제1의 바람직한 실시형태에서 기술한 바와 동일하다.

더욱 추가의 일면에 있어서, 본 발명은 튜브 내에 모래층, 이산화염소 제조반응층, 모래층 및 실리카겔 또는 제올라이트층이 아래에서부터 위로 순차적으로 충전시키고, 장치의 바닥에는 용액을 흡수할 수 있는 다수의 구멍을 설치하여, 전개용액으로서 황산, 염산, 질산 등의 무기산 또는 pK_a 가 4이하인 유기산 중에서 선택되는 하나 이상의 산을 전개시켜 반응시킴을 특징으로 하는 이산화염소의 미량 서방형 제조 방법을 제공한다. 이러한 유기산의 예로서는 아세트아세트산, 아디픽산, m -, p -벤조선폰산, 아니식산, 아스코르빅산, d -, 1-아스파틱산, 바류릭산, 벤조산, 벤조선폰산, 브로모아세트산, o -, m -브로모벤조산, 클로로벤조산, β -클로로뷰티릭산, m -클로로신남산, o -, m -클로로페녹시아세트산, o -클로로페닐아세트산, α -, β -클로로프로피온산, cis -신남산, 시트릭산, 시아노아세트산, δ -시아노뷰티릭산, 시아노페녹시아세트산, 시아노프로티온산, 시클로헥산-1:1-디카복실산, 시클로프로판-1:1-디카복실산, 디클로로아세트산, 디클로로아세틸아세트산, 디하이드록시벤조산, 디하이드록시말릭산, 디하이드록시타타르산, 디메틸글라이신, 디메틸말론산, 디니그틴산, 디니트로페놀, 디페닐아세트산, 플루오로벤조산, 포름산, 푸말산, 푸란카복실산, 푸로익산, 글리콜릭산, 디퓨릭산, o -히드록시벤조산, 요도아세트산, 요도벤조산, 이타코닉산, 젖산, 루티디닉산, 말레익산, 말릭산, 말론산, d -, 1-만델산, 메틸말론산, 메틸석신산, 나프탈렌선폰산, α -나프토익산, 니트로벤젠, 니트로벤조산, 니트로페닐아세트산, 옥살산, o -페닐벤조산, o -, m -, p -프탈산, 피크릭산, 퀴놀리닉산, 설파닐릭산, 타타르산, 테레프탈산, 티오아세트산, 티오펜카복실산, 톨루익산, 트리히드록시벤조산, 트리니트로페놀, 유릭산 등을 들 수 있다.

이와 같이, 이산화염소 가스와 탄산가스를 원활하게 발생할 수 있도록 화학반응에 필요한 화학물이 당량씩 혼합된 분말층과 화학처리된 모래층을 실리카겔이나 제올라이트와 함께 유리튜브에 충전시키고, 용출제로서는 황산, 염산, 질산 및 인산 또는 인산염(예, $NaHPO_4$) 등의 무기산 그리고 pK_a 가 4이하인 유기산 등을 이용함으로써 미량의 이산화염소를 장기간에 걸쳐서 생산하는 것이 가능하다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위해 기술한 것으로서 발명의 내용 및 범위를 제한하지 않는다.

[실시예 1]

직경이 3cm이고, 높이가 20cm인 유리관의 최하부에 모래층 3cm를 충전하고, 그 상부에 $NaClO_2$ 4g, 및 Na_2CO_3 2.5g을 혼합한 분말을 유리 튜브에 이산화염소 제조반응층으로서 충전하고 그 상부에 입도 2~3mm의 모래층을 0.3cm 높이로 충전하였다. 최상부에 직경 약 2mm 크기의 실리카겔을 6cm 높이로 충전하여 이산화염소 발생장치를 구성하고, 상기 유리튜브를 5% 황산용액 용기에 담근후 연속적으로 이산화염소 가스와 탄산가스를 발생시켰다. 생성된 기체들은 실리카겔 흡착제에 흡착되었고, 수율은 약 76%이었다.

[실시예 2]

실시예 1에서 사용된 바와 같은 구조를 갖는 튜브를 사용하여, 모래층 3cm의 상부에 $NaHSO_4$ 분말 5g을 화학처리된 모래층 3cm를 혼합하여 유리 튜브에 충전하고, $NaHCO_3$ 3g, $Ca(ClO)_2$ 1.5g, Na_2CO_3 1.3g, 및 $NaClO_2$ 4g을 잘 혼합한 분말에 화학처리된 모래 5cc를 섞어서 이산화염소 제조반응층을 제조하여 충전하였다. 그 상부에 2~3mm 크기의 왕모래층을 0.5cm 높이로 충전하고 6cm 높이의 실리카겔층을 충전하였다.

이와 같은 제조 장치를 물이 담겨진 용기에 담그면 물이 서서히 모래층을 통과하여 상부로 전개되며, 산을 용해시킨 산성 용액이 생성되어 아염소산염층에서 서서히 반응하여 이산화염소 가스와 탄산가스가 발생되었다. 발생된 이산화염소 가스는 흡착제에 오렌지색 또는 녹황색으로 흡착되었다. 수율 80% 이상.

[실시예 3]

실시예 1에서 사용된 바와 같은 구조를 갖는 튜브를 사용하여, 모래층 3cm의 상부에 모래 2cc와 $Ca(ClO)_2$ 1.5g을 골고루 혼합하여 충전하고, 그 상부에 $NaClO_2$ 4g, $NaHCO_3$ 3g, Na_2CO_3 1.3g에 모래를 혼합한 혼합물층을 충전하였다. 그 상부의 0.5cm 높이의 왕모래층을 충전하고 6cm 높이의 실리카겔층을 충전하였다. 유리튜브로 5% 황산용액이 담긴 용기에 잠기게 하면 산용액이 서서히 상층으로 전개되면서 hypochlorite를 발생시키고 이것이 아염소산과 반응하여 이산화염소를 발생시키고, 이때 발생된 이산화염소 가스로 동시에 발생된 탄산가스와 함께 실리카겔에 흡착시켰다. 다른 유기산이나 무기산을 사용해도 같은 결과를 얻는다. 수율 85% 이상.

[실시예 4]

실시예 1에서 사용된 바와 같은 구조를 갖는 튜브를 사용하여, 모래층 3cm의 상부에 $NaHSO_4$ 3g과 모래를 혼합한 층을 충전하고 그 상부에 $NaHCO_3$ 3.5g, $NaClO_2$ 4g과 모래를 고루게 혼합한 이산화염소 제조반응층을 충전하였다. 그 상부에 0.5cm 높이의 왕모래층을 충전하고 6cm 높이의 실리카겔층을 충전하였다. 이 유리튜브를 5% 차아염소산염용액이 담긴 용액에 담가주자 $NaHSO_4$ 층에서 hypochlorite가 생성되었고, 이 용액이 상부로 전개되면서 이산화염소 가스가 발생되었다. 동시에 발생하는 탄산가스는 이산화염소가스와 함께 실리카겔층에 흡착되었다. 수율 85% 이상.

[실시예 5]

실시에 1에서 사용된 바와 같은 구조를 갖는 튜브를 사용하여, 모래층 상부에 NaClO_2 2g과 NaClO_3 2.7g 및 NaHCO_3 3g을 혼합한 후 모래와 혼합하였다. 이것을 유리튜브에 충전하고 하부로부터 5%의 황산용액을 상부로 전개하자 이산화염소와 탄산 가스가 발생되었다. 수율 85% 이상

발명의 효과

종래의 아염소산염을 염소로 산화시켜 이산화염소를 발생시키는 방법은 주로 가스가 아닌 수용액을 생산하는 방식이며, 미량이 필요한 경우 응용하여 사용하기 어렵다는 등 여러가지 단점이 있었음에 비하여, 본 발명에 따르면 흡착된 이산화염소 가스는 확산 현상을 통해 공기 중으로 서서히 배출되기 때문에 미량으로 서방형 방출 제도가 가능하다. 또한 상압, 상온에서 매우 안정하고 장기간 보관이 가능하므로 이산화염소 가스의 소독, 탈취 등의 작용으로 인해 필요한 경우에 따라 유효 적절하게 사용될 수 있다. 본 발명의 장치 및 방법을 사용할 경우 이산화염소를 75% 이상의 수율로 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

튜브 내에 모래층 또는 실리카겔층, 이산화염소 제조반응층, 왕모래층 및 실리카겔 또는 제올라이트층이 아래에서부터 위로 순차적으로 충전되고, 상부층에는 ClO_2 가스 방출구가 구비되고, 장치의 바닥에는 다수의 용액흡수구를 가지는 것을 특징으로 하는 이산화염소의 미량 서방형 발생 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 장치의 바닥이 밀폐되고, 용기의 중앙에 적은 직경의 튜브(용액관)이 삽입되고, 그 튜브의 하단에 다수의 용액흡수구가 있는 것인 이산화염소의 미량 서방형 발생 장치.

청구항 3

제 1항에 있어서, 이산화염소 제조 반응층의 충전제가 NaClO_2 , Na_2CO_3 , NaHSO_4 , NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, 트리클로로이소시뉴릭산, 소듐 디클로로이소시뉴릭산염 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 것인 장치.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 모래층이 NaHSO_4 분말, 또는 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 와 혼합된 것인 장치.

청구항 5

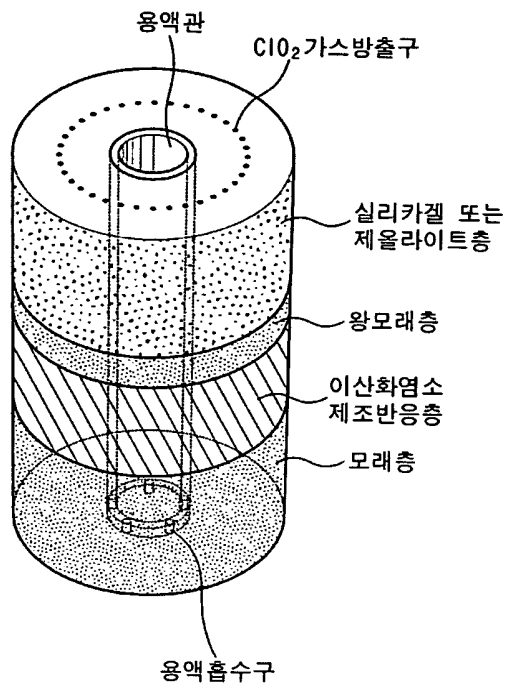
튜브 내에 모래층, 이산화염소 제조반응층, 왕모래층 및 실리카겔 또는 제올라이트층을 아래에서부터 위로 순차적으로 충전시키고, 장치의 바닥에는 용액을 흡수할 수 있는 다수의 용액흡수구를 설치하여, 전개용액으로서 황산, 염산, 인산, 질산 등의 무기산 또는 pK_a 가 4이하인 유기산 중에서 선택되는 하나 이상을 전개시켜 반응시킴을 특징으로 하는 이산화염소의 미량 서방형 제조 방법.

청구항 6

이산화염소를 실리카겔 또는 제올라이트에 흡착시키는 것을 특징으로 하는 이산화염소를 장기간 안정되게 보존하는 방법.

도면

도면1



도면2

